



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 100 03 318 A 1

⑯ Int. Cl. 7:
C 09 J 153/02
C 09 J 7/02

DE 100 03 318 A 1

⑯ Aktenzeichen: 100 03 318.0
⑯ Anmeldetag: 27. 1. 2000
⑯ Offenlegungstag: 9. 8. 2001

⑯ Anmelder:
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

⑯ Erfinder:
Krawinkel, Thorsten, Dr., 22457 Hamburg, DE;
Junghans, Andreas, 22457 Hamburg, DE;
Lühmann, Bernd, Dr., 22846 Norderstedt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Haftklebemasse und ihre Verwendung

⑯ Haftklebemasse, basierend auf Styrolblockcopolymern, enthaltend
e) ein erstes Styrolblockcopolymer, enthaltend wenigstens einen Ethylen/Butylen- oder Ethylen/Propylen-Block, wenigstens zwei räumlich getrennte, bevorzugt an einen solchen Block angeknüpfte Polystyrolblöcke, sowie einen oder mehrere Polymerblöcke auf Basis von 1,3-ungesättigten Dienen, wobei der Blockpolystyrolgehalt 12,5 bis 37,5 Gew.-% beträgt und der Gehalt an Polymerblöcken auf Basis von 1,3-ungesättigten Dienen 15 bis 55 Gew.-% beträgt,
f) ein zweites Styrolblockcopolymer von radialem, sternförmiger oder linearer Struktur, enthaltend wenigstens einen Ethylen/Butylen- oder Ethylen/Propylen-Block sowie wenigstens zwei räumlich getrennte, bevorzugt an einen solchen Block angeknüpfte Polystyrolblöcke, wobei der Blockpolystyrolgehalt 10 bis 25 Gew.-% beträgt,
g) Klebharze, die mit der aus a) und b) gebildeten Elastomerphase mischbar sind.

DE 100 03 318 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Haftklebemasse, insbesondere für transparente und hoch alterungsstabile, ein- oder beidseitig haftklebrige Klebfolienstreifen, welche sich durch dehnendes Verstrecken in der Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei wiederablösen lassen.

5 Stand der Technik

10 Elastisch oder plastisch hochdehnbare Selbstklebebänder, welche sich durch dehnendes Verstrecken in der Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei wiederablösen lassen (nachfolgend auch als stripfähige Selbstklebebänder bezeichnet), sind aus US 4,024,312, DE 33 31 016, WO 92/11332, WO 92/11333, DE 42 22 849, WO 95/06691, DE 195 31 696, DE 196 26 870, DE 196 49 727, DE 196 49 728, DE 196 49 729, DE 197 08 366 und DE 197 20 145 bekannt.

15 Eingesetzt werden sie häufig in Form von ein- oder beidseitig haftklebrigen Klebfolienstreifen (Klebebandstreifen, Klebestreifen), welche bevorzugt einen nicht haftklebrigen Anfasserbereich aufweisen, von welchem aus der Ablöseprozess eingeleitet wird. Besondere Anwendungen entsprechender Selbstklebebänder finden sich u. a. in DE 42 33 872, DE 195 11 288, US 5,507,464, US 5,672,402 und WO 94/21157, spezielle Ausführungsformen sind z. B. in DE 44 28 587, DE 44 31 914, WO 97/07172, DE 196 27 400, WO 98/03601 und DE 196 49 636, DE 197 20 526, DE 197 23 177, DE 297 23 198, DE 197 26 375, DE 197 56 084, DE 197 56 816, WO 99/31193, WO 99/37729 und 20 WO 99/63018 beschrieben.

25 Bevorzugte Einsatzgebiete vorgenannter stripfähiger Klebfolienstreifen beinhalten insbesondere die rückstands- und zerstörungsfrei wiederablösbare Fixierung leichter bis mittelschwerer Gegenstände im Wohn-, Arbeits- und Bürobereich. Sie ersetzen hierbei klassische Befestigungsmittel, wie z. B. Stecknadeln, Pin-Nadeln, Heftzwecken, Nägel, Schrauben, klassische Selbstklebebänder und Flüssigklebstoffe, um nur einige zu nennen. Wesentlich für den erfolgreichen Einsatz o. g. Klebfolienstreifen ist neben der Möglichkeit des rückstands- und zerstörungsfreien Wiederablösen von verklebten Gegenständen deren einfache und schnelle Verklebung sowie für die vorgesehene Verklebungsdauer deren sicherer Halt. Hierbei ist insbesondere zu berücksichtigen, dass die Funktionsfähigkeit der Klebestreifen auf einer Vielzahl von Substraten gegeben sein muss, um als Universalfixierung im Wohn-, Arbeits- und Bürobereich dienen zu können.

30 Obwohl in der oben zitierten Patentliteratur eine breite Palette von Haftklebemassen für die Verwendung in stripfähigen Selbstklebebändern beschrieben werden, so weisen aktuell im Markt befindliche Handelsprodukte (z. B. tesa® Power-Strips®, tesa® Power-Strips® mini, tesa® Poster-Strips der Beiersdorf AG, 3M Command® Adhesive Klebestreifen der Fa. 3M sowie Plastofix® Formule Force 1000 Klebestreifen der Fa. Plasto S. A.) sämtlich Haftklebemassen auf Basis von Styrolblockcopolymeren mit im Elastomerblock ungesättigten Polydienblöcken auf. Typischerweise finden lineare oder radiale Blockcopolymere auf Basis von Polystyrolblöcken und Polybutadienblöcken und/oder Polyisoprenblöcken also z. B. radiale Styrol-Butadien-(SB)n und/oder lineare Styrol-Butadien-Styrol-(SBS) und/oder lineare Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymere (SIS) Verwendung. Vorteile vorgenannter styrolblockcopolymerbasierender Haftklebemassen für den Einsatz in stripfähigen Selbstklebebändern sind z. B. die mit Ihnen erreichbaren sehr hohen Verklebungsfestigkeiten (bedingt u. a. durch die gleichzeitige Realisierung einer sehr hohe Kohäsion und sehr hoher Klebkräfte), eine ausgeprägte Reduzierung der Haftklebrigkeit beim verstreckenden Ablösen (welches den Ablöseprozess 40 deutlich erleichtert oder gar erst ermöglicht) sowie eine sehr hohe Zugfestigkeit, welche insbesondere für einen reißerfreien Ablöseprozess wesentlich ist.

Nachteile des Standes der Technik

45 Ein Nachteil der im Markt erhältlichen Produkte mit Haftklebemassen auf Basis o. g. Styrolblockcopolymeren ist ihre geringe Alterungsstabilität, insbesondere ihre geringe UV-Stabilität. Diese ist wesentlich durch den Einsatz von Styrolblockcopolymeren mit im Elastomerblock ungesättigten Polydienblöcken (Polybutadien, Polyisopren) verursacht. Wohl lassen sich den verwendeten Haftklebemassen Alterungsschutzmittel in Form von z. B. primären Antioxidantien, sekundären Antioxidantien, C-Radikalfängern, Lichtschutzmittel wie z. B. UV-Absorber, sterisch gehinderte Amine oder die

50 schädigende elektromagnetische Strahlung reflektierende oder streuende Additive, z. B. in Form von Füllstoffen und/oder Farbpigmenten, zusetzen, jedoch bewirken entsprechende Zusätze zumeist nur eine graduelle Verbesserung der Alterungsstabilität, sodass Alterungsprozesse lediglich für eine begrenzte Zeit herausgezögert werden. Im Vergleich zu Polymeren auf Basis ungesättigter Kohlenwasserstoffe bleibt die erreichte Alterungsstabilität insbesondere die realisierte UV-Stabilität jedoch gering. Z. B. verkleben o. g. im Handel erhältliche Selbstklebestreifen bei Fixierung auf Fensterglas nach schon wenigen Wochen Sonnenlichtexposition derartig stark mit der Glasoberfläche, dass ein rückstandsfreies Wiederablösen durch dehnendes Verstrecken nicht mehr möglich ist. Entsprechend enthält der Beipackzettel der tesa® Power-Strips® den Hinweis: "Nicht auf Fensterscheiben kleben: Die Wiederablösbarkeit des Power-Strips® wird durch Sonneneinstrahlung beeinträchtigt". Die japanische Verpackungsinformation der Command® Adhesive Klebestreifen beschreibt entsprechend als nicht geeigneten Untergrund Fensterscheiben, welche dem Sonnenlicht ausgesetzt sind.

60 Maßnahmen zur UV-Stabilisierung des Anfasserbereiches stripfähiger Selbstklebebänder sind aus der DE 42 22 849 C1 bekannt. Beschrieben werden stripfähige Selbstklebestreifen auf Basis von Styrolblockcopolymeren, bei denen der nicht haftklebrige Anfasserbereich durch Aufkaschieren einer UV-undurchlässigen Abdeckung erzeugt wird. Diese Maßnahme erfolgt zu dem Zwecke, eine Beschädigung der Klebestreifen durch UV-Strahlung beim bestimmungsgemäßen Gebrauch zu vermeiden.

65 Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Alterungsbeständigkeit und insbesondere der UV-Stabilität bei Nutzung von Styrolblockcopolymeren besteht im Einsatz von im Elastomerblock hydrierten Styrolblockcopolymeren, wie sie z. B. in Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol- (SEBS; z. B. erhalten durch selektive Hydrierung von SBS) und/oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol-(SEPS; z. B. erhalten durch selektive Hydrierung von SIS) Blockcopolymeren verwirklicht ist. Nachteil

des Einsatzes entsprechender im Elastomerblock hydrierter Styrolblockcopolymere ist jedoch, dass die mit selbigen zu realisierenden Verklebungsfestigkeiten erfahrungsgemäß deutlich unterhalb derer liegen, welche mit den analogen nicht im Elastomerblock hydrierten Styrol-Butadien-Styrol- und Styrol-Isopren-Styrol-Blockcopolymeren erreicht werden. Dies gilt insbesondere dann, wenn in den zum Einsatz kommenden Klebstoffformulierungen die Zugabe von Plastifizierungsmitteln, wie Flüssigharzen, Weichmacherölen, niedermolekularen flüssigen Polyolefinen u. Ä. gering gehalten oder gänzlich auf diese Materialien verzichtet werden soll. Dies kann u. a. dann der Fall sein, wenn die vorgenannten Klebmassebestandteile die Neigung besitzen aus der Haftklebemasse heraus in die verklebten Substrate zu migrieren und diese irreversibel zu verändern, ein Verhalten, welches gerade für Klebestreifen, die für das rückstands- und zerstörungsfreie Wiederablösen von Verklebungen konzipiert sind, nicht akzeptabel ist.

Ein weiterer Nachteil der Verwendung von Haftklebemassen auf Basis von im Elastomerblock ungesättigten Styrolblockcopolymeren ist die Tatsache, dass diese zur Verbesserung ihrer UV-Stabilität und/oder zur Maskierung von Farbstichen, welche z. B. durch die verwendeten Klebharze verursacht sein können, häufig pigmentiert werden. Typische Pigmente, welche die UV-Stabilität verbessern und der Haftklebemasse gleichfalls ein neutrales weißes oder gezielt farbiges Erscheinungsbild geben, umfassen z. B. unterschiedliche Titandioxide oder anorganische und organische Farbpigmente. Nachteilig an entsprechenden Pigmentierungen ist, dass die mit ihnen ausgerüsteten Haftklebemassen i. a. keine optische Transparenz und keine Farblosigkeit besitzen. Als Konsequenz der Pigmentierung der Haftklebemasse ergibt sich z. B. ein deutlich sichtbarer Anfasserbereich, welcher häufig vom Anwender infolge seines Heraustehens aus der Klebfuge als optisch störend empfunden wird, oder auch ein durch die Pigmentierung in seiner gesamten Fläche sichtbarer Haftklebestreifen, welcher z. B. bei der Fixierung transparenter Substrate als optisch störend wahrgenommen wird.

Ein weiterer Nachteil nicht transparenter Klebestreifen ist die fehlende Möglichkeit bei Verklebung eines oder zweier transparenter Verklebungspartner die makroskopisch erreichte Verklebungsfäche auf beiden Verklebungsoberflächen leicht optisch detektieren zu können, welches gerade im Fall kritischer Verklebungen eine wichtige Aussage zur Qualität der erreichten Verklebungsgüte liefert.

Zahlreiche Ansätze sind verfolgt worden, um eine Unsichtbarkeit des zum Ablösen durch dehnendes Verstrecken benötigten nicht haftklebrigen Anfasserbereiches zu erreichen. So beschreibt etwa die WO 98/03601 "Releasable Double-Sided Adhesive Device" einen stripfähigen Klebestreifen, welcher an einem Klebestreifenende eine etwa mittig in die Klebmasseschicht integrierte Kunststofffolie, z. B. eine Polyesterfolie, enthält. Im Bereich der integrierten Kunststofffolie ist die Klebstoffoberfläche beidseitig nicht haftklebrig eingestellt, etwa durch Aufkaschieren weiterer Kunststofffolien oder mittels Lackierung. US 5,925,459 "Use of an Adhesive Tape" beschreibt die Verwendung eines durch dehnendes Verstrecken wiederablösbarer Selbstklebestreifens, welcher eine transparente elastische Kunststofffolie als Zwischenträger nutzt. Durch ihren elastischen Charakter vermag sich die Zwischenträgerfolie beim Ablöseprozess der Deformation der Haftklebemasse anzupassen. Nicht mit Haftklebemasse beschichtete Bereiche der Zwischenträgerfolie dienen als nicht haftklebrige transparente Anfasserbereiche, von welchen aus der Ablöseprozess durchgeführt werden kann.

Zahlreiche der o. g. Patentschriften beinhalten die Verwendung von Haftklebemassen, welche i. a. eine hohe Transparenz und gleichzeitig eine hohe Alterungsstabilität, insbesondere eine sehr hohe UV-Stabilität aufweisen. So beschreiben z. B. die WO 92/11332, WO 92/11333 und die DE 195 31 696 die Verwendung von Haftklebemassen auf Basis von Acrylatcopolymeren. Von selbigen ist jedoch bekannt, dass die mit ihnen i. a. zu realisierenden Verklebungsfestigkeiten sowie insbesondere die erreichbaren Zugfestigkeiten deutlich unterhalb der Werte liegen, welche mit styrolblockcopolymerbasierten Haftklebemassen zu realisieren sind. Damit schneiden entsprechende Haftklebemassen insbesondere bei der Nutzung in einschichtigen stripfähigen Selbstklebebändern vollständig aus, da in diesem Fall sehr hohe Zugfestigkeiten für einen sicheren Ablöseprozess unabdingbar sind. DE 42 22 849 C1, DE 197 08 366, DE 196 49 727, DE 196 49 728 und DE 196 49 729 beschreiben die Nutzung von Styrolblockcopolymeren auf Basis von SEBS und/oder SEPS, mithin die Nutzung von im Elastomerblock chemisch gesättigten Styrolblockcopolymeren. Jedoch lassen sich erfahrungsgemäß mit herkömmlichen Styrolblockcopolymeren auf Basis von SEBS und/oder SEPS keine Haftklebemassen erzeugen, welche gleichzeitig über eine hohe Zugfestigkeit, ausgezeichnete Schälfestigkeiten, hohe Kippscherfestigkeiten und niedrige Ablösekräfte (Stripkräfte) verfügen.

Zielsetzung

Aufgabe der Erfindung war es, hier Abhilfe zu schaffen, insbesondere eine Haftklebemasse zu schaffen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

Ziel vorliegender Erfindung war daher, insbesondere die Entwicklung von Haftklebemassen für durch dehnendes Verstrecken in der Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei wiederablösbarer Selbstklebestreifen, welche eine auf Styrolblockcopolymeren basierende Haftklebemasse hoher Transparenz und hoher UV-Stabilität nutzen, sodass damit hergestellte Klebestreifen sowohl im Anfasserbereich als auch im Verklebungsbereich optisch transparent ausgebildet sein können und die gleichzeitig über eine hohe Zugfestigkeit, ausgezeichnete Schälfestigkeiten, sehr gute Kippscherfestigkeiten und niedrige Ablösekräfte (Stripkräfte) verfügen.

Zielerreichung

Erreicht wird dies durch Haftklebemassen, wie sie näher in den Patentansprüchen gekennzeichnet sind.

Insbesondere erreicht wird dies durch Verwendung von Haftklebemassen basierend auf Styrolblockcopolymergemischen enthaltend:

– ein erstes Styrolblockcopolymer enthaltend wenigstens einen Ethylen/Butylen- oder einen Ethylen/Propylen-Block, wenigstens zwei räumlich getrennte, bevorzugt beidseitig endständig an einen Ethylen/Butylen-Block bzw. Ethylen/Propylen-Block angeknüpfte Polystyrolblöcke sowie einen oder mehrere Polymerblöcke auf Basis von 1,3-

DE 100 03 318 A 1

ungesättigten Dienen. Der Blockpolystyrolgehalt des ersten Styrolblockcopolymers beträgt 12.5 Gew.-% bis 37.5 Gew.-%, bevorzugt 15 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Der Gehalt des ersten Styrolblockcopolymers an Polymerblöcken auf Basis von 1,3-ungesättigten Dienen beträgt 15 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bevorzugt 25 Gew.-% bis 45 Gew.-%.

5 – ein zweites Styrolblockcopolymer enthaltend wenigstens einen Ethylen/Butylen-Block oder einen Ethylen/Propylen-Block und wenigstens zwei räumlich getrennte, bevorzugt beidseitig endständig an einen Ethylen/Butylen-Block bzw. Ethylen/Propylen-Block angeknüpfte Polystyrolblöcke. Das zweite Styrolblockcopolymer weist einen Blockpolystyrolgehalt von 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 12.5 Gew.-% bis 22.5 Gew.-% auf. Das zweite Styrolblockcopolymer kann z. B. von radialer, sternförmiger oder lineare Struktur sein oder auch aus Gemischen unterschiedlich strukturierter Blockcopolymere bestehen. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol und Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol Dreiblockcopolymere.

10 – optional ein drittes Styrolblockcopolymer enthaltend wenigstens einen Ethylen/Butylen-Block oder einen Ethylen/Propylen-Block und wenigstens zwei räumlich getrennte, bevorzugt beidseitig endständig an einen Ethylen/Butylen-Block bzw. Ethylen/Propylen-Block angeknüpfte Polystyrolblöcke. Das dritte Styrolblockcopolymer weist einen Blockpolystyrolgehalt von 25 Gew.-% bis 35 Gew.-% auf. Das dritte Styrolblockcopolymer kann z. B. von radialer, sternförmiger oder lineare Struktur sein oder auch aus Gemischen unterschiedlich strukturierter Blockcopolymere bestehen. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol und Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol Dreiblockcopolymere.

15

20 Haftklebemassen auf Basis vorgenannter Polymerengemische werden durch Abmischung mit Klebharzen sowie optional weiteren Additiven, wie z. B. Antioxidantien, Prozessstabilisatoren, Lichtschutzmitteln, Verarbeitungshilfsmitteln sowie ggf weiteren Polymeren, bevorzugt weiteren Elastomeren erhalten. Plastifizierungsmittel, wie z. B. Flüssigharze, Weichmacheröle oder niedermolekulare flüssige Polymere sind lediglich in sehr geringen Mengen von < ca. 5 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt wird auf ihre Verwendung vollständig verzichtet.

25 Detailbeschreibung

Haftklebemassen

30 Erfindungsgemäße Haftklebemassen basieren auf definierten Gemischen ausgewählter spezieller Styrolblockcopolymere. Die Haftklebrigkeit der Polymerengemische wird durch Zugabe von mit der Elastomerphase mischbaren Klebharzen erreicht. Als weitere Abmischkomponenten können u. a. Alterungsschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Farbstoffe, optische Aufheller sowie ggf. weitere Polymere, welche bevorzugt elastomerer Natur sind, genutzt werden.

35 Styrolblockcopolymergemische

Erfindungsgemäße Styrolblockcopolymergemische enthalten:

40 – ein erstes Styrolblockcopolymer enthaltend wenigstens einen Ethylen/Butylen- oder einen Ethylen/Propylen-Block, wenigstens zwei räumlich getrennte, bevorzugt beidseitig endständig an einen Ethylen/Butylen-Block bzw. Ethylen/Propylen-Block angeknüpfte Polystyrolblöcke sowie einen oder mehrere Polymerblöcke auf Basis von 1,3-ungesättigten Dienen. Der Blockpolystyrolgehalt des ersten Styrolblockcopolymers beträgt 12.5 Gew.-% bis 37.5 Gew.-%, bevorzugt 15 Gew.-% bis 25 Gew.-%. Der Gehalt des ersten Styrolblockcopolymers an Polymerblöcken auf Basis von 1,3-ungesättigten Dienen beträgt 15 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bevorzugt 25 Gew.-% bis 45 Gew.-%. Das erste Styrolblockcopolymer kann z. B. produktionsbedingt oder durch gezielte Synthesemaßnahmen bis zu maximal 50 Gew.-%, bevorzugt jedoch bis zu maximal 35 Gew.-% und besonders bevorzugt bis zu maximal 25 Gew.-% SEP-Zweiblock und/oder SEB-Zweiblock und/oder Polymerblöcke auf Basis von 1,3-ungesättigten Dienen enthalten. Als erstes Styrolblockcopolymer wird bevorzugt Kraton G RP 6919 (Shell Chemicals) genutzt, ein Styrolblockcopolymer mit einem Gesamtblockpolystyrolgehalt von ca. 18 Gew.-%, enthaltend im Mittel eine SEBS-Einheit, an welche im Mittel zwei Polyisoprenketten angeknüpft sind.

45 – ein zweites Styrolblockcopolymer enthaltend wenigstens einen Ethylen/Butylen-Block oder einen Ethylen/Propylen-Block und wenigstens zwei räumlich getrennte, bevorzugt beidseitig endständig an einen Ethylen/Butylen-Block bzw. Ethylen/Propylen-Block angeknüpfte Polystyrolblöcke. Das zweite Styrolblockcopolymer weist einen Blockpolystyrolgehalt von 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, bevorzugt von 12.5 Gew.-% bis 22.5 Gew.-% auf. Das zweite Styrolblockcopolymer kann z. B. von radialer, sternförmiger oder lineare Struktur sein oder auch aus Gemischen unterschiedlich strukturierter Blockcopolymere bestehen. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol und Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol Dreiblockcopolymere. Das zweite Styrolblockcopolymer kann z. B. produktionsbedingt oder durch gezielte Synthesemaßnahmen bis zu maximal 40 Gew.-% SEP-Zweiblock und/oder SEB-Zweiblock enthalten.

50 – optional ein drittes Styrolblockcopolymer enthaltend wenigstens einen Ethylen/Butylen-Block oder einen Ethylen/Propylen-Block und wenigstens zwei räumlich getrennte, bevorzugt beidseitig endständig an einen Ethylen/Butylen-Block bzw. Ethylen/Propylen-Block angeknüpfte Polystyrolblöcke. Das dritte Styrolblockcopolymer weist einen Blockpolystyrolgehalt von 25 Gew.-% bis 35 Gew.-% auf. Das dritte Styrolblockcopolymer kann z. B. von radialer, sternförmiger oder lineare Struktur sein oder auch aus Gemischen unterschiedlich strukturierter Blockcopolymere bestehen. Bevorzugt eingesetzt werden lineare Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol und Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol Dreiblockcopolymere. Das dritte Styrolblockcopolymer kann z. B. produktionsbedingt oder durch gezielte Synthesemaßnahmen bis zu maximal 40 Gew.-% SEP-Zweiblock und/oder SEB-Zweiblock enthalten.

55

60

65

DE 100 03 318 A 1

Bevorzugt ist die Einsatzkonzentration des ersten Styrolblockcopolymers größer oder gleich der Einsatzkonzentration des dritten Styrolblockcopolymers.

Unter dem Begriff Styrolblockcopolymer werden hier auch folgende Produkte verstanden:

Anstelle der Polystyrolblöcke können prinzipiell auch Polymerblöcke auf Basis anderer aromatenhaltiger Homo- oder Copomere (bevorzugt C-8 bis C-12 Aromaten) mit Glasübergangstemperaturen von > ca. +75°C eingesetzt werden, wie z. B. α-Methyl-styrolhaltige Aromatenblöcke. Gleichfalls sind Polymerblöcke auf Basis von (Meth)acrylathomo- und (Meth)acrylatcopolymeren mit Glasübergangstemperaturen von > +75°C nutzbar. Hierbei können sowohl Blockcopolymere zum Einsatz kommen, welche als Hartblöcke ausschließlich solche auf Basis von (Meth)acrylatcopolymeren nutzen als auch solche, welche sowohl Polyaromatenblöcke, z. B. Polystyrolblöcke, als auch Poly(meth)acrylalblöcke nutzen.

Anstelle der Hydrierungsprodukte von Styrol-Butadien Blockcopolymeren und Styrol-Isopren Blockcopolymeren, mithin Styrol-Ethylen/Butylen Blockcopolymere und Styrol-Ethylen/Propylen Blockcopolymere, können erfindungsgemäß ebenfalls Hydrierungsprodukte von Blockcopolymeren genutzt werden, welche die Hydrierungsprodukte weiterer polydienhaltiger Elastomerblöcke nutzen, wie z. B. die Hydrierungsprodukte von Copolymeren zweier oder mehrerer unterschiedlicher 1,3-Diene. Erfindungsgemäß nutzbar sind desweiteren funktionalisierte Blockcopolymere, wie z. B. maleinsäureanhydridmodifizierte oder silanmodifizierte Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol Blockcopolymere oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol Blockcopolymere.

Die Gesamtmenge an Blockcopolymeren in erfindungsgemäßen Formulierungen beträgt insbesondere 27.5 Gew.-% bis 62.5 Gew.-%, bevorzugt 35 Gew.-% bis 57.5 Gew.-%, besonders bevorzugt 37.5 Gew.-% bis 55 Gew.-%.

Klebrigmacher

Als Klebrigmacher nutzen erfindungsgemäße Haftklebemassen als Hauptkomponente insbesondere hydrierte Klebharze. Bevorzugt geeignet sind u. a.: hydrierte Polymerisate des Dicyclopentadiens (z. B. Escorez 5300er Serie; Exxon Chemicals), hydrierte Polymerisate von bevorzugt C-8 und C-9 Aromaten (z. B. Regalite und Regalrez Serien; Hercules Inc./Arkon P Serie; Arakawa), diese können durch Hydrierung von Polymerisaten aus reinen Aromatenströmen hergestellt sein oder auch durch Hydrierung von Polymerisaten auf Basis von Gemischen unterschiedlicher Aromaten basieren, teilhydrierte Polymerisate von C-8 und C-9 Aromaten (z. B. Regalite und Regalrez Serien; Hercules Inc./Arkon M; Arakawa), hydrierte Polyterpenharze (z. B. Clearon M; Yasuhara), hydrierte C-5/C9-Polymerisate (z. B. ECR-373; Exxon Chemicals), aromatenmodifizierte selektiv hydrierte Dicyclopentadienderivate (z. B. Escorez 5600er Serie; Exxon Chemicals) sowie hydrierte und teilhydrierte kolophoniumbasierende Harze (z. B. Foral, Foralyn; Hercules//Hydrogral; DRT). Vorgenannte Klebharze können sowohl allein als auch im Gemisch eingesetzt werden. Den Hauptteil der Klebharze bilden typischerweise hydrierte Kohlenwasserstoff- bzw. hydrierte Polyterpenharze. Klebharze auf Basis von hydriertem Kolophonium und seinen Abkömmlingen (z. B. Ester des hydrierten Kolophoniums) werden dagegen üblicherweise als Abmischkomponenten gewählt.

Nicht hydrierte Klebharze, wie z. B. C-5-, C-9-, C5/C9-Kohlenwasserstoffharze, Polyterpenharze, aromatenmodifizierte Polyterpenharze oder Kolophoniumderivate können in geringen Mengen in erfindungsgemäßen Formulierungen enthalten sein. Ihre Gesamtconzentration übersteigt jedoch typischerweise nicht 20 Gew.-%, bevorzugt nicht 15 Gew.-% der gesamten Klebmassebestandteile.

Weitere Abmischkomponenten

Als weitere Additive können typischerweise genutzt werden: primäre Antioxidantien, wie z. B. sterisch gehinderte Phenole, sekundäre Antioxidantien, wie z. B. Phosphite oder Thioether, Prozessstabilisatoren, wie z. B. C-Radikalfänger, Lichtschutzmittel, wie z. B. UV-Absorber, sterisch gehinderte Amine, Verarbeitungshilfsmittel sowie ggf. weitere Polymere von bevorzugt elastomerer Natur. Entsprechend nutzbare Elastomere beinhalten u. a. solche auf Basis reiner Kohlenwasserstoffe, z. B. ungesättigte Polydiene, wie natürliches oder synthetisch erzeugtes Polyisopren oder Polybutadien, chemisch im wesentlichen gesättigte Elastomere, wie z. B. gesättigte Ethylen-Propylen-Copolymere, α-Olefinco-Polymeren, Polyisobutylen, Butylkautschuk, Ethylen-Propylenkautschuk sowie chemisch funktionalisierte Kohlenwasserstoffe, wie z. B. halogenhaltige, acrylathaltige oder vinyletherhaltige Polyolefine, um nur einige wenige zu nennen.

Plastifizierungsmittel, wie z. B. Flüssigharze, Weichmacheröle oder niedermolekulare flüssige Polymere, wie z. B. niedermolekulare Polybutene mit Molmassen < 1500 g/mol (Zahlenmittel), werden lediglich in sehr geringen Mengen von < ca. 5 Gew.-% eingesetzt, bevorzugt wird auf ihre Verwendung vollständig verzichtet.

Herstellung der Haftklebemassen

Die Herstellung und Verarbeitung der Haftklebemassen kann aus Lösung, Dispersion sowie aus der Schmelze erfolgen. Bevorzugte Herstell- und Verarbeitungsverfahren erfolgen aus Lösung sowie aus der Schmelze. Besonders bevorzugt ist die Fertigung der Klebmasse aus der Schmelze. Für den letzteren Fall umfassen geeignete Herstellprozesse sowohl Batchverfahren als auch kontinuierliche Verfahren. Besonders bevorzugt ist die kontinuierliche Fertigung der Haftklebemasse mit Hilfe der Extrusionstechnologie.

Produktaufbau

Erfindungsgemäße Haftklebemassen können sowohl für einschichtige durch dehnendes Verstrecken rückstands- und zerstörungsfrei wiederablösbare Selbstklebebänder (z. B. entsprechend DE 33 31 016 C2 oder DE 42 22 849 C1 oder WO 98/03601) als auch für mehrschichtige Selbstklebebänder ohne oder mit Schaumstoffzwischenträger (z. B. entspre-

DE 100 03 318 A 1

chend DE 197 08 366 oder DE 198 20 858 oder WO 92/11333 oder DE 196 49 727 oder DE 196 49 728 oder DE 196 49 729 oder DE 197 20 145 oder US 5,516,581 oder WO 95/06691) verwendet werden. Im Falle der Verwendung in mehrschichtigen Selbstklebebändern entsprechend DE 197 08 366 bilden erfundungsgemäße Haftklebemassen die Außenschichten der Klebestreifen. Innen liegende Schichten können wahlweise aus Klebemassen basierend auf im

5 Elastomerblock gesättigten Styrolblockcopolymeren als auch auf Basis von im Elastomerblock ungesättigten Styrolblockcopolymeren aufgebaut sein. Im letzteren Fall enthalten die außen liegenden Haftklebstoffsichten typischerweise UV-Schutzmittel, z. B. UV-Absorber, welche die UV-Belastung der innen liegenden Schichten reduzieren. Ein Vorteil der Verwendung mehrschichtiger Produktaufbauten entsprechend DE 197 08 366 besteht in der Möglichkeit durch geeignete Rezeptierung der inneren Klebstoffsichten Oberflächen- und Volumeneigenschaften der Klebestreifen zu ent-
10 koppeln, z. B. die Stripkräfte weitestgehend unabhängig von den Klebeigenschaften zu steuern. Vorgenannte schaumstoffzwischenträgerhaltige Produktaufbauten entsprechend DE 196 49 727, DE 196 49 728, DE 196 49 729, DE 197 20 145, US 5,516,581 oder WO 95/06691 sind infolge der Lichtstreuung an den Schaumstoffporen nicht transparent. Klebestreifen können entsprechend DE 44 28 587 C2 und US 5,925,459 ausgeformt bzw. gemäß DE 44 31 914 C2 modifiziert sein. Erfundungsgemäße Haftklebemassen können ebenfalls in Produkten entsprechend
15 DE 43 39 604 C2 genutzt werden.

Beidseitig/einseitig haftklebrige Selbstklebebänder

Erfundungsgemäße Haftklebemassen können sowohl für einseitig als auch für beidseitig haftklebrige durch dehnendes Verstreichen rückstands- und zerstörungsfrei wiederablösbare Selbstklebebänder genutzt werden. Einseitig haftklebrige Selbstklebebänder können hierbei z. B. durch einseitige Inertisierung o. g. beidseitig haftklebriger Selbstklebebänder bzw. Selbstklebestreifen erhalten sein.

Konfektionierung

25 Typische Konfektionierformen von die erfundungsgemäßen Haftklebemassen nutzenden Selbstklebebändern sind Klebebandrollen sowie Klebestreifen, wie sie z. B. in Form von Stanzlingen erhalten werden. Optional enthalten Stanzlinge einen nicht haftklebrigen Anfasserbereich, von welchem aus der Ablöseprozess ausgeführt werden kann.
Obwohl die hier beschriebenen neuartigen Haftklebemassen primär für die Verwendung in durch dehnendes Verstreichen rückstands- und zerstörungsfrei wiederablösaren Selbstklebebändern bzw. Selbstklebestreifen zu nutzen sind, so
30 bieten sie sich infolge der hier beschriebenen Vorteile einer hohen Verklebungsfestigkeit bei gleichzeitig hoher Schälfestigkeit und einer sehr hohen Alterungsbeständigkeit, insbesondere einer sehr hohen UV-Beständigkeit, auch für die Verwendung in doppelseitig haftklebrigen Selbstklebebändern an, welche für die permanente Fixierung konzipiert sind.

Prüfmethoden

Zugfestigkeit//maximale Dehnung

Messungen erfolgen, wenn nicht anders vermerkt, in Anlehnung an DIN EN ISO 527-1 bis 3 mit Normprüfköpfen der
40 Größe 5A sowie bei einer Separationsgeschwindigkeit von 300 mm/min.

Ablösekraft (Stripkraft; Stripspannung)

Zur Ermittlung der Ablösekraft (Stripkraft) wird eine Klebstoff-Folie der Abmessungen 50 mm · 20 mm (Länge · Breite), mit am oberen Ende nicht haftklebrigem Anfasserbereich, zwischen zwei Stahlplatten (deckungsgleich zueinander angeordnet) der Abmessungen 50 mm × 30 mm, entsprechend dem unter "Kippscherfestigkeit (Kippscherstandzeit)" beschriebenen Vorgehen, jedoch mit Anpressdrücken von jeweils 500 N, verklebt. Die Stahlplatten tragen an ihrem unteren Ende je eine Bohrung zur Aufnahme eines S-förmigen Stahlhakens. Das untere Ende des Stahlhakens trägt eine weitere Stahlplatte, über welche die Prüfanordnung zur Messung in der unteren Klemmbacke einer Zugprüfmaschine fixiert werden kann. Die Verklebungen werden 24 h bei +40°C gelagert. Nach Rekonditionierung auf RT wird der Klebefolienstreifen mit einer Zuggeschwindigkeit von 1000 mm/min parallel zur Verklebungsebene und kontaktfrei zu den Kantenbereichen der beiden Stahlplatten, herausgelöst. Dabei wird die erforderliche Ablösekraft in N gemessen. Angegeben wird der Mittelwert der Stripspannung (in N/mm²) in dem Bereich in welchem der Klebestreifen zwischen 10 mm und 40 mm von den Stahluntergründen abgelöst ist.

Schälfestigkeit

Zur Ermittlung der Schälfestigkeit werden die zu untersuchenden Haftklebestreifenmuster einseitig vollflächig mit einer 23 µm starken PETP-Folie (Hostaphan RN 25; Mitsubishi Chemicals) luftblasenfrei einkaschiert, danach die zweite Klebefolienstreifenseite an einem Ende mit einem ca. 6 mm langen Folienstreifen (ebenfalls Hostaphan RN 25) abgedeckt, sodass an diesem Ende ein beidseitig nicht haftklebriger Anfasserbereich entsteht. Hiernach wird der zu prüfende Klebefolienstreifen vorderseitig, mit leichtem Fingerdruck auf den Prüfuntergrund (gestrichene RauhfaserTapete: Tapete = Erfurt Körnung 52, Farbe = Herbol Zenit LG, Tapete verklebt auf Pressspanplatte) aufgeklebt. Muster werden anschließend 10 s lang bei einem Anpressdruck von 90 N pro 10 cm² Haftklebefläche angedrückt, danach 1 Minute bei 40°C konditioniert. Die Prüfplatten werden anschließend horizontal fixiert, sodass der anfassbare Bereich der Klebestreifen nach unten gerichtet ist. An den nicht klebenden Anfasser wird mit Hilfe einer Klemme (20 g) ein Gewicht von 50 g befestigt, sodass die entstehende Schalbelastung (ca. 0.7 N pro 20 mm Klebestreifenbreite) orthogonal zur Verklebungsebene entsprechend einem Schälwinkel von 90° wirkt. Nach 15 Minuten und nach 24 h wird diejenige Strecke markiert,

DE 100 03 318 A 1

die der Klebestreifen vom Verklebungsuntergrund seit Versuchsbeginn abgeschält ist. Der Abstand zwischen beiden Markierungen wird als Schälweg (Einheit: mm pro 24 h) angegeben.

Kippscherfestigkeit (Kippscherstandzeit)

Zur Bestimmung der Kippscherfestigkeit wird die zu prüfende Klebstoff-Folie der Abmessung 20 mm × 50 mm, welche an einem Ende beidseitig mit einem nicht haftklebrigen Anfasserbereich versehen ist (erhalten durch Aufkaschieren von 25 µm starker biaxial verstrecker Polyesterfolie der Abmessungen 20 mm × 13 mm (Hostaphan RN 25)), mittig auf eine hochglanzpolierte quadratische Stahlplatte der Abmessung 40 mm × 40 mm × 3 mm (Länge × Breite × Dicke) verklebt. Die Stahlplatte ist rückseitig mittig mit einem 10 cm langen Stahlstift versehen, welcher vertikal auf der Plattenfläche sitzt. Die erhaltenen Probekörper werden mit einer Kraft von 100 N auf den zu prüfenden Haftgrund verklebt (An- druckzeit = 5 sec) und 5 min im unbelasteten Zustand belassen. Nach Beaufschlagung der gewählten Kippscherbelastung durch Anhängen eines Gewichtes (10 N bei 50 mm Hebelarm) wird die Zeit bis zum Versagen der Verklebung (= Kippscherstandzeit) ermittelt.

Herstellung der Haftklebestreifen

Haftklebemassen werden in einem heizbaren Kneter mit Sigma-Schaufel (Werner & Pfleiderer LUK 1,0 K3 ausgerüstet mit einem Thermostaten LTH 303 der Fa. mgw LAUDA) bei einer Temperatur von ca. +160 bis +180°C und unter Inertisierung mit CO₂ als Schutzgas zu einer homogenen Mischung verarbeitet. Nach dem Erkalten werden durch ca. zehnminütiges Verpressen der Klebmasse bei +140°C (temperierbare Presse: Typ KHL 50 der Fa. Bucher-Guyer) einschichtige Klebstoff-Folienstücke der Dicke 700 µm ± 50 µm (Mittelwert ±2-fache Standardabweichung) hergestellt. Einschichtige Haftklebestreifen der gewünschten Abmessungen werden durch Ausstanzen erhalten. Im Falle der Herstellung mehrschichtiger Haftklebestreifen werden die entsprechenden Schichten zuvor durch Kaschierung (ggf. durch Heißkaschierung) erhalten und danach die Klebestreifen durch Ausstanzen vereinzelt.

Beispiele

Beispiel I

Erstellt werden 700 µm dicke 20 mm × 50 mm (Breite × Länge) messende einschichtige Haftklebestreifen auf Basis von in nachfolgender Tabelle gelisteten Rezepturen. Zum Einsatz kommen Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol- und Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol-, Styrol-Isopren-Styrol- und Styrol-Butadien-Styrol Blockcopolymere mit Blockpolystyrolgehalten von ≥ 25 Gew.-% in Abmischung mit hydrierten Klebharzen unterschiedlicher chemischer Basis (Herstellung der Muster s. o. unter "Herstellung der Haftklebestreifen").

Versuchs #	Tie. Elastomer	Tie. Klebharz	Alterungsschutzmittel
I-1	40 Tie. Kraton G 1650	60 Tie. Regalite R 1100	1 Tie Irganox 1076
I-2	40 Tie. Kraton G 1650	60 Tie. Escorez 5370	1 Tie Irganox 1076
I-3	50 Tie. Kraton G 1650	50 Tie. Regalite R 1100	1 Tie Irganox 1076
I-4	50 Tie. Kraton G 1650	50 Tie. Escorez 5600	1 Tie Irganox 1076
I-5	50 Tie. Kraton G 1650	25 Tie Foralyn 110 + 25 Tie Regalite R 91	1 Tie Irganox 1076
I-6	50 Tie. Septon 4033	50 Tie. Regalite R 1100	1 Tie Irganox 1076
I-7	50 Tie. Septon 2007	50 Tie. Regalite R 1100	1 Tie Irganox 1076
I-8	20 Tie. Vector 8508 + 30 Tie. Vector 4211	50 Tie. Regalite R 1100	1 Tie Irganox 1076

Eigenschaften der eingesetzten Rohstoffe:

- Kraton G 1650: SEBS, > 95 Gew.-% Dreiblock, BPS-Gehalt: 30 ± 2 Gew.-%; Shell Chemicals
- Septon 4033: SEPS, > 95 Gew.-% Dreiblock, BPS-Gehalt: 30 ± 2 Gew.-%; Kuraray
- Septon 2007: SEPS, > 95 Gew.-% Dreiblock, BPS-Gehalt: 30 ± 2 Gew.-%; Kuraray
- Vector 4211: SIS, > 95% Dreiblock, BPS-Gehalt: 29 ± 2 Gew.-%; Exxon Chemical
- Vector 8508: SBS, > 95% Dreiblock, BPS-Gehalt: 30 ± 2 Gew.-%; Exxon Chemical
- Regalite R 1100: Hydriertes Aromatenharz; Erweichungstemperatur (Ring & Ball): ca. +99°C; Hercules
- Regalite R 91: Hydriertes Aromatenharz; Erweichungstemperatur (Ring & Ball): ca. +88°C; Hercules
- Escorez 5370: Hydriertes Dicyclopentadienharz; Erweichungstemperatur (Ring & Ball): ca. +80°C; Exxon Chemical

DE 100 03 318 A 1

- Escorez 5600: aromatenmodifiziertes hydriertes Dicyclopentadienharz; Erweichungspunkt (Ring & Ball): ca. 103°C; Exxon Chemical
- Foralyn 110: Pentaerythrytrolester von teilhydriertem Kolophonium; Erweichungstemperatur (Ring & Ball): ca. 103°C; Hercules
- Irganox 1076: sterisch gehindertes Phenol; Ciba Additive

5

Es ergeben sich nachfolgende Produkteigenschaften für die geprüften Haftklebestreifen:

Versuchs #	Zugfestigkeit // max. Dehnung	Strip- spannung	Schälgeschwindigkeit, +40°C	Kippscher- standzeit	Transparenz Klebestreifen
	in MPa // %	in MPa	in mm/24h	in d	visuell
I-1	13.5 // 605	2.8	> 40	< 1	wasserklar
I-2	11.3 // 610	0.8	> 40	< 1	wasserklar
I-3	17.3 // 620	2.2	> 40	7	wasserklar
I-4	10.3 // 590	2.4	> 40	< 1	wasserklar
I-5	13.6 // 600	2.4	> 40	< 1	leicht gelblich
I-6	22.2 // 445	3.0	> 40	23	wasserklar
I-7	9.9 // 700	3.4	33	18	wasserklar
I-8	11.6 // 1100	2.1	12	> 100	wasserklar
Zielvorgabe	≥ 7.5, bevorzugt ≥ 9.0	≤ 2.2, bevorzugt ≤ 1.7	≤ 15, bevorzugt ≤ 10	≥ 25	wasserklar

Lediglich mit Styrolblockcopolymeren, welche ungesättigte Elastomerblöcke enthalten (Bspl. I-8), werden stripfähige, wasserklar transparente Selbstklebebänder mit gleichzeitig hoher Schälfestigkeit (niedrige Schälwege; Zielwert ≤ 15 mm/24 h, bevorzugt ≤ 10 mm/24 h), hoher Kippscherfestigkeit (Zielwert: ≥ 25 Tage), hoher Zugfestigkeit (Zielwert: ≥ 7.5 MPa, bevorzugt ≥ 9 MPa) und geringer Stripspannung (Zielwert: ≤ 2.2 MPa, bevorzugt ≤ 1.7 MPa) erhalten.

Eine sehr hohe maximale Dehnung von > 1000% wird bei den untersuchten Haftklebemassen ausschließlich bei solchen basierend auf nicht im Elastomerblock hydrierten Styrolblockcopolymeren gefunden. Eine hohe Dehnung bei gleichzeitig hohem Rückstellvermögen der Klebemassen ist üblicherweise ein Kriterium, welches niedrige Stripkräfte und damit ein leichtes und angenehmes Ablösen stripfähiger Selbstklebebänder fördert.

45

Beispiel II

Erstellt werden 700 µm dicke 20 mm × 50 mm (Breite × Länge) messende einschichtige Haftklebestreifen auf Basis von in nachfolgender Tabelle gelisteten Rezepturen. Zum Einsatz kommen Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol- und Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol-, Styrol-Isopren-Styrol- und Styrol-Butadien-Styrol Blockcopolymer mit Blockpolystyrolgehalten von ≤ 25 Gew.-% in Abmischung mit hydrierten Klebharzen (Herstellung der Muster s. o. unter "Herstellung der Haftklebestreifen").

55

60

65

Versuchs #	Tie. Elastomer	Ti . Klebharz	Alt rungsschutzmittel
II-1	50 Tie. Kraton G 1657	50 Tie. Regalite R 1100	1 Tie Irganox 1076
II-2	50 Tie. Septon 2043	50 Tie. Escorez 5370	1 Tie Irganox 1076
II-3	50 Tie. Kraton G 1657	50 Tie. Regalite R 91	1 Tie Irganox 1076
II-4	50 Tie. Kraton G 1657	50 Tie. Escorez 5600	1 Tie Irganox 1076
II-5	50 Tie. Kraton G RP 6919	50 Tie. Regalite R 1100	1 Tie Irganox 1076
II-6	20 Tie. Kraton G RP 6919	50 Tie. Escorez 5600	1 Tie Irganox 1076
II-7	50 Tie. Vector 4111	50 Tie. Regalite R 1100	1 Tie Irganox 1076

5
10
15
20

Eigenschaften der eingesetzten Rohstoffe:

- Kraton G 1657: SEBS, ca. 70 Gew.-% 3-Block, ca. 30 Gew.-% 2-Block; BPS-Gehalt: 13 ± 2 Gew.-%; Shell Chemicals
- Septon 2043: SEPS, ca. 55 Gew.-% 3-Block, ca. 45 Gew.-% 2-Block; BPS-Gehalt: 13 ± 2 Gew.-%; Kuraray
- Kraton G RP 6919: (SEB)₂, ca. 80 Gew.-% radialer Multiblock, ca. 20 Gew.-% 2-Block; BPS-Gehalt: 18 ± 2 Gew.-%; Shell Chemicals
- Vector 4111: SIS, > 95 Gew.-% 3-Block; BPS-Gehalt: 18 ± 2 Gew.-%; Exxon Chemical

25

Weitere Rohstoffe: siehe Beispiel I

30

Es ergeben sich nachfolgende Produkteigenschaften für die geprüften Haftklebestreifen:

Versuchs #	Zugfestigkeit // max. Dehnung	Strip- spannung	Schälge- schwindig- keit, +40°C	Kippscher- standzeit	Transparenz Klebestreifen
	in MPa	in MPa	in mm/24h	in d	Visuell
II-1	5.2 // 740	1.1	17	3	wasserklar
II-2	8.4 // 870	0.9	19	2	wasserklar
II-3	5.4 // 870	1.05	> 40	< 1	wasserklar
II-4	8.0 // 820	1.7	> 40	> 50	wasserklar
II-5	6.8 // 710	1.5	14	37	wasserklar
II-6	6.7 // 1000	1.5	10	13	wasserklar
II-7	8.8 // 1400	1.5	5	> 50	wasserklar
Zielvorgabe	≥ 7.5 , bevorzugt ≥ 9.0	≤ 2.2 , be- vorzugt ≤ 1.7	≤ 15 , be- vorzugt ≤ 10	≥ 25	wasserklar

35
40
45
50
55

Analog Bsp. I werden lediglich mit Styrolblockcopolymeren, die Elastomerblöcke auf Basis von Polydienen enthalten (Bsp. II-7), stripfähige, wasserklar transparente Selbstklebebänder mit gleichzeitig hoher Schälfestigkeit (niedrige Schälwege; Zielwert ≤ 15 mm/24 h, bevorzugt ≤ 10 mm/24 h), hoher Kippscherfestigkeit (Zielwert: ≥ 25 Tage), hoher Zugfestigkeit (Zielwert: ≥ 7.5 MPa, bevorzugt ≥ 9 MPa) und geringer Stripspannung (Zielwert: ≤ 2.2 MPa, bevorzugt ≤ 1.7 MPa) realisiert. Wiederum weist die Formulierung mit im Elastomerblock ungesättigten Blockcopolymeren mit Abstand die höchste max. Dehnung auf.

60
65

Beispiel III

Erstellt werden 700 µm dicke 20 mm \times 50 mm (Breite \times Länge) messende einschichtige Haftklebestreifen auf Basis

DE 100 03 318 A 1

von in nachfolgender Tabelle gelisteten Rezepturen. Zum Einsatz kommen Gemische unterschiedlicher Styrolblockcopolymere in Abmischung mit hydrierten Klebharzen (Herstellung der Muster s. o. unter "Herstellung der Haftklebestreifen").

V rsu hs #	Tie. Elastomer	Tie. Klebharz	Alt rungsschutzmittel
III-1	15 Tie. Kraton G 1650 + 35 Tie. Kraton G 1657	50 Tie. Regalite R 1100	1 Tie Irganox 1076
III-2	15 Tie. Kraton G 1650 + 35 Tie. Septon 2043	50 Tie. Regalite R 1100	1 Tie Irganox 1076
III-3	20 Tie. Kraton G 1650 + 20 Tie. Kraton FG 1924X	50 Tie. Escorez 5600	1 Tie Irganox 1076
III-4	25 Tie. Kraton G 1650 + 25 Tie. Septon 2063	50 Tie. Regalite R 1100	1 Tie Irganox 1076
III-5	25 Tie. Kraton G 1650 + 25 Tie. Vector 8508	50 Tie. Regalite R 1100	1 Tie Irganox 1076

Eigenschaften der eingesetzten Rohstoffe:

Kraton FG 1924X: SEBS, modifiziert mit Maleinsäureanhydrid; ca. 70% 3-Blockgehalt, ca. 30% 2-Blockgehalt; BPS-Gehalt: 13 ± 2 Gew.-%; Shell Chemicals

Weitere Rohstoffe: siehe vorangegangene Beispiele.

Es ergeben sich nachfolgende Produkteigenschaften für die geprüften Haftklebestreifen:

Versuchs #	Zugfestigkeit // max. Dehnung	Strip- spannung	Schälge- schwindig- keit, +40°C	Kippscher- standzeit	Transparenz Klebestreifen
	in MPa	in MPa	in mm/24h	in d	visuell
III-1	9.2 // 740	2.1	25	32	wasserklar
III-2	8.4 // 870	1.5	> 40	7	wasserklar
III-3	9.7 // 670	2.9	21	> 50	wasserklar
III-4	7.9 // 640	1.4	> 40	10	wasserklar
III-5	8.9 // 710	2.2	2	>50	weißlich/opak
Zielvorgabe	≥ 7.5, bevorzugt ≥ 9.0	≤ 2.2, be- vorzugt ≤ 1.7	≤ 15, bevor- zugt ≤ 10	≥ 25	wasserklar

Durch Einsatz von Gemischen aus a) Styrolblockcopolymeren mit hydriertem Elastomerblock und Blockpolystyrolgehalten von ≥ ca. 25 Gew.-% und b) Styrolblockcopolymeren mit hydriertem Elastomerblock und Blockpolystyrolgehalten von ≤ ca. 20 Gew.-% (Versuche III-1 bis III-4) ergeben sich in Kombination mit den genutzten hydrierten Kohlenwasserstoffharzen Haftklebemassen, welche bzgl. Zugfestigkeit, Stripspannung und Schälfestigkeit (Kehrwert des Schälweges) Messwerte aufweisen, die zwischen denen der analogen Haftklebemassen liegen, welche lediglich eines der in den genannten Polymerengemischen verwendeten Styrolblockcopolymere nutzen (vergleiche Versuche # III-1, II-1, I-3). Lediglich für die Kippscherstandzeiten werden über dem Mittelwert liegende Werte nachgewiesen.

Durch Kombination von Styrolblockcopolymeren mit hydriertem Elastomerblock und solchen mit nicht hydriertem Elastomerblock (Versuch III-5) lassen sich stripfähige Selbstklebebander erhalten, welche die klebtechnisch geforderten Anforderungen erfüllen (niedrige Schälwege: Zielwert ≤ 15 mm/24 h, bevorzugt ≤ 10 mm/24h; hohe Kippscherfestigkeit: Zielwert ≥ 25 Tage; hohe Zugfestigkeit: Zielwert ≥ 7.5 MPa, bevorzugt ≥ 9 MPa; geringe Stripspannung: Ziel-

DE 100 03 318 A 1

wert \leq 2.2 MPa, bevorzugt \leq 1.7 MPa), jedoch, infolge der Unverträglichkeit der Elastomerblöcke der hydrierten und der nicht hydrierten Blockcopolymere, ein weißlich opakes Aussehen aufweisen und damit nicht transparent sind. Des Weiteren weisen entsprechende Haftklebemassen nur eine im Vergleich deutlich geringe UV-Stabilität auf.

Beispiel IV

Erstellt werden 700 μm dicke 20 mm \times 50 mm (Breite \times Länge) messende einschichtige Haftklebestreifen nachfolgend gelisteter Rezepturen auf Basis unterschiedlicher im Elastomerblock hydrierter Styrolblockcopolymere in Kombination mit Kraton G RP 6919 (Styrolblockcopolymer mit einem Gesamtblockpolystyrolgehalt von ca. 18 Gew.-%, enthaltend im Mittel eine SEBS-Einheit, an welche im Mittel zwei Polyisoprenketten angeknüpft sind), abgemischt mit hydrierten Kohlenwasserstoffharzen (Herstellung der Muster s. o. unter "Herstellung der Haftklebestreifen"):

Versuchs #	Tle. Elastomer	Tle. Klebharz	Alterungsschutzmittel
IV-1	35 Tle. Kraton G RP 6919 + 15 Tle. Kraton G 1650	50 Tle. Regalite R 1100	1 Tle Irganox 1076
IV-2	35 Tle. Kraton G RP 6919 + 15 Tle Septon 4033	50 Tle. Regalite R 1100	1 Tle Irganox 1076
IV-3	35 Tle. Kraton G RP 6919 + 15 Tle. Kraton G 1657	50 Tle. Escorez 5600	1 Tle Irganox 1076
IV-4	35 Tle. Kraton G RP 6919 + 10 Tle Kraton G 1657 + 5 Tle Septon 2043	50 Tle. Regalite R 1100	1 Tle Irganox 1076

Eigenschaften der eingesetzten Rohstoffe: siehe vorangegangene Beispiele.
Es ergeben sich nachfolgende Produkteigenschaften für die geprüften Haftklebestreifen:

Versuchs #	Zugfestigkeit // max. Dehnung	Strip- spannung	Schälge- schwindig- keit, +40°C	Kippscher- standzeit	Transparenz Klebestreifen
	in MPa	in MPa	in mm/24h	in d	visuell
IV-1	11.0 // 880	1.7	> 40	12	wasserklar
IV-2	11.3 // 720	2.1	27	23	wasserklar
IV-3	8.3 // 910	1.6	2.5	> 50	wasserklar
IV-4	7.6 // 920	1.2	6	28	wasserklar
Zielvorgabe	\geq 7.5, bevorzugt \geq 9.0	\leq 2.2, be- vorzugt \leq 1.7	\leq 15, bevor- zugt \leq 10	\geq 25	wasserklar

Durch Einsatz von Gemischen aus a) Styrolblockcopolymeren enthaltend eine Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol Einheit an die im Mittel zwei Polyisopreneinheiten angeknüpft sind und b) Styrolblockcopolymeren mit hydriertem Elastomerblock und Blockpolystyrolgehalten von < ca. 20 Gew.-% und Dreiblockgehalten von > ca. 60 Gew.-% lassen sich in Abmischung mit hydrierten Klebharzen durch dehnendes Verstrecken rückstands- und zerstörungsfrei wiederablösbare Selbstklebestreifen erhalten, welche gleichzeitig eine wasserklare Transparenz, hohe Zugfestigkeiten, niedrige Ablösekräfte (Stripkräfte), hohe Schälfestigkeiten und hohe Kippscherfestigkeiten aufweisen.

DE 100 03 318 A 1

Im Vgl. zu den in Bsp. I, II und III gelisteten Formulierungen ergeben sich im Mittel recht hohe Dehnungen für erfundungsgemäße Rezepturen IV-3 und IV-4.

Beispiel V

5 Erstellt werden 700 µm dicke 20 mm × 50 mm (Breite × Länge) messende einschichtige Haftklebestreifen nachfolgend gelisteter Rezepturen auf Basis von Gemischen mehrerer im Elastomerblock hydrierter unterschiedlicher Styrolblockcopolymer in Kombination mit Kraton G RP 6919 (Styrolblockcopolymer mit einem Gesamtblockpolystyrolgehalt von ca. 18 Gew.-%, enthaltend im Mittel eine SERS-Einheit, an welche im Mittel zwei Polyisoprenketten angeknüpft sind), abgemischt mit hydrierten Kohlenwasserstoffharzen (Herstellung der Muster s. o. unter "Herstellung der Haftklebestreifen"):

Versuchs #	Tie. Elastomer	Tie. Klebharz	Alterungsschutzmittel
15 V-1	30 Tie. Kraton G RP 6919 + 10 Tie. Kraton G 1650 + 10 Tie. Kraton G 1657	50 Tie. Regalite R 1100	1 Tie Irganox 1076
20 V-2	30 Tie. Kraton G RP 6919 + 10 Tie. Kraton G 1650 + 10 Tie. Kraton G 1657	50 Tie. Escorez 5600	1 Tie Irganox 1076
25 V-3	30 Tie. Kraton G RP 6919 + 10 Tie. Kraton G 1650 + 10 Tie. Kraton G 1657	Clearon M 105	1 Tie Irganox 1076
30 V-4	30 Tie. Kraton G RP 6919 + 10 Tie. Kraton G 1650 + 5 Tie. Septon 2043 + 5 Tie Kraton G 1657	50 Tie. Escorez 5600	1 Tie Irganox 1076

45 Eigenschaften der eingesetzten Rohstoffe: siehe vorangegangene Beispiele.
Es ergeben sich nachfolgende Produkteigenschaften für die geprüften Haftklebestreifen:

Versuchs #	Zugfestigkeit // max. Dehnung	Strip- spannung	Schälgeschwindigkeit, +40°C	Kippscher- standzeit	Transparenz Klebestreifen
	in MPa	in MPa	in mm/24h	in d	visuell
55 V-1	8.2 // 970	1.4	14	35	wasserklar
V-2	10.3 // 850	1.6	9	> 50	wasserklar
V-3	10.0 // 980	1.5	14	82	wasserklar
V-4	9.8 // 1000	1.4	8	26	wasserklar
Zielvorgabe	≥ 7.5, bevorzugt ≥ 9.0	≤ 2.2, bevorzugt ≤ 1.7	≤ 15, bevorzugt ≤ 10	≥ 25	wasserklar

DE 100 03 318 A 1

Durch Einsatz von Gemischen aus a) Styrolblockcopolymeren enthaltend eine Styrol-Ethylein/Butylen-Styrol Einheit an die im Mittel zwei Polyisopreneinheiten angeknüpft sind und b) Styrolblockcopolymeren mit hydriertem Elastomerblock und Blockpolystyrolgehalten von < ca. 20 Gew.-% und Zweiblockgehalten von < ca. 40 Gew.-% und c) Styrolblockcopolymeren mit hydriertem Elastomerblock und Blockpolystyrolgehalten von > ca. 25 Gew.-% lassen sich in Abmischung mit hydrierten Klebharzen durch dehnendes Verstrecken rückstands- und zerstörungsfrei wiederablösbare Selbstklebestreifen erhalten, welche gleichzeitig eine wasserklare Transparenz, hohe Zugfestigkeiten, niedrige Ablösekräfte (Stripkräfte), hohe Schärfestigkeiten und hohe Kippscherfestigkeiten aufweisen. Die erreichten Werte für die Zugfestigkeit und die Kippscherstandzeit übertreffen dabei durchweg diejenigen aus Bsp. IV.

Im Vgl. zu den in Bsp. I, II und III gelisteten Formulierungen ergeben sich im Mittel wiederum hohe Dehnungen für die erfundungsgemäßen Rezepturen.

Beispiel VI

Erstellt werden 700 µm dicke 20 mm × 50 mm (Breite × Länge) messende dreischichtige Haftklebestreifen nachfolgend gelisteter Rezepturen. Aufenschichten basieren auf einem Gemisch eines im Elastomerblock hydrierten Styrolblockcopolymers in Kombination mit Kraton G RP 6919 (Styrolblockcopolymer mit einem Gesamtblockpolystyrolgehalt von ca. 18 Gew.-%, enthaltend im Mittel eine SEBS-Einheit, an welche im Mittel zwei Polyisoprenketten angeknüpft sind), abgemischt mit hydrierten Kohlenwasserstoffharzen. Als Mittelschicht wird eine Haftklebemasse basierend auf im Elastomerblock ungesättigten Styrolblockcopolymeren genutzt (Herstellung der Muster s. o. unter "Herstellung der Haftklebestreifen"). Als Lichtschutzmittel ist den Haftklebemassen jeweils 1.5 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtrezeptur) Tinuvin 651 zugegeben.

Versuchs #; Schicht- stärken	Tie. Elastomer	Tie. Klebharz	Alterungsschutzmittel
VI-1 außen; je 100 µm	35 Tie. Kraton G RP 6919 + 15 Tie. Kraton G 1657	50 Tie. Escorez 5600	1 Tie Irganox 1076 + 1.5 Tie Tinuvin 651
VI-1 innen; 500 µm	50 Tie. Vector 4111	50 Tie. Escorez 5600	1 Tie Irganox 1076 + 1.5 Tie Tinuvin 651
VI-2 außen; je 100 µm	35 Tie. Kraton G RP 6919 + 15 Tie. Kraton G 1657	50 Tie. Escorez 5600	1 Tie Irganox 1076 + 1.5 Tie Tinuvin 651
VI-2 innen; 500 µm	20 Tie Vector 8508 + 30 Tie Vector 4211	50 Tie. Escorez 5600	1 Tie Irganox 1076 + 1.5 Tie Tinuvin 651
VI-3; 700 µm; identisch IV-3	35 Tie. Kraton G RP 6919 + 15 Tie. Kraton G 1657	50 Tie. Escorez 5600	1 Tie Irganox 1076

Eigenschaften der eingesetzten Rohstoffe: siehe vorangegangene Beispiele.
Es ergeben sich nachfolgende Produkteigenschaften für die geprüften Haftklebestreifen:

Versuchs #	Zugfestigkeit // max. Dehnung	Strip- spannung	Schälge- schwindig- keit, +40°C	Kippscher- standzeit	Transparenz Klebestreifen
	In MPa	in MPa	in mm/24h	in d	visuell
VI-1	9.0 // > 1000	1.3	3	> 50	wasserklar
VI-2	10.1 // > 1000	1.9	3.5	> 50	wasserklar
VI-3 (= IV-3)	8.3 // 910	1.6	2.5	> 50	wasserklar
Zielvorgabe	≥ 7.5, bevorzugt ≥ 9.0	≤ 2.2, be- vorzugt ≤ 1.7	≤ 15, bevor- zugt ≤ 10	≥ 25	wasserklar

Durch Einsatz von Haftklebestreifen basierend auf mehreren Haftklebeschichten lässt sich u. a. die Stripkraft flexibel steuern, ohne dass sich die sonstigen Haftklebeeigenschaften drastisch verändern. Insbesondere lassen sich recht UV-stabile Klebestreifen synthetisieren, welche im Elastomerblock nicht hydrierte Styrolblockcopolymeren nutzen.

Patentansprüche

1. Haftklebemasse basierend auf Styrolblockcopolymeren, enthaltend
 - a) ein erstes Styrolblockcopolymer, enthaltend wenigstens einen Ethylen/Butylen- oder Ethylen/Propylen-Block, wenigstens zwei räumlich getrennte, bevorzugt an einen solchen Block angeknüpfte Polystyrolblöcke, sowie einen oder mehrere Polymerblöcke auf Basis von 1,3-ungesättigten Dienen, wobei der Blockpolystyrolgehalt 12.5 bis 37.5 Gew.-% beträgt und der Gehalt an Polymerblöcken auf Basis von 1,3-ungesättigten Dienen 15 bis 55 Gew.-% beträgt,
 - b) ein zweites Styrolblockcopolymer von radialer, sternförmige oder linearer Struktur enthaltend wenigstens einen Ethylen/Butylen- oder Ethylen/Propylen-Block sowie wenigstens zwei räumlich getrennte, bevorzugt an einen solchen Block angeknüpfte Polystyrolblöcke, wobei der Blockpolystyrolgehalt 10 bis 25 Gew.-% beträgt,
 - c) Klebharze, die mit der aus a) und b) gebildeten Elastomerphase mischbar sind.
2. Haftklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an dem ersten Styrolblockcopolymer von 20 bis 45 Gew.-%, der Gehalt an dem zweiten Styrolblockcopolymer von 5 bis 40, insbesondere von 10 bis 30 Gew.-% und der Gehalt an Klebharz von 30 bis 70, insbesondere von 37.5 bis 62.5 Gew.-% beträgt.
3. Haftklebemasse nach Anspruch 1, enthaltend
 - d) ein drittes Styrolblockcopolymer von radialer, sternförmige oder linearer Struktur enthaltend wenigstens einen Ethylen/Butylen- oder Ethylen/Propylen-Block sowie wenigstens zwei räumlich getrennte, bevorzugt an einen solchen Block angeknüpfte Polystyrolblöcke, wobei der Blockpolystyrolgehalt 25 bis 35 Gew.-% beträgt.
4. Haftklebemasse nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an dem dritten Styrolblockcopolymer von 3 bis 25, insbesondere von 5 bis 20 Gew.-% beträgt.
5. Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Styrolblockcopolymeren bis zu 40 Gew.-% Styrol-Ethylen/Butylen- oder Styrol-Ethylen/Propylen-Zweiblockcopolymer enthalten.
6. Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt des ersten Styrolblockcopolymeren größer oder gleich dem Gehalt des dritten Styrolblockcopolymeren ist.
7. Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie Additive, Polymere und/oder Plastifizierungsmittel enthalten.
8. Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle der Polystyrolblöcke Polymerblöcke auf Basis anderer aromatenhaltiger Homo- oder Copolymeren mit Glasübergangstemperaturen von größer oder gleich +75°C eingesetzt werden, oder auch Polymerblöcke auf Basis von (Methyl)acrylyathomo- und (Meth)acrylatcopolymeren mit Glasübergangstemperaturen von größer oder gleich +75°C.
9. Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle von Styrolblockcopolymeren mit Ethylen/Butylen- oder Ethylen/Propylen-Blöcken Hydrierungsprodukte von Copolymeren zweier oder mehrerer unterschiedlicher 1,3-Diene oder funktionalisierte Blockcopolymeren mit hydriertem Elastomerblock eingesetzt werden.
10. Haftklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtmenge an Blockcopolymeren 27,5 bis 62,5 Gew.-% beträgt.
11. Haftklebemasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Klebharz ein hydriertes Klebharz ist, insbesondere ein hydriertes Kohlenwasserstoff- und/oder ein hydriertes Polyterpenharz.
12. Verwendung einer Haftklebemasse nach einem der Ansprüche 1-11 in einem Klebefolienstreifen, der sich durch dehnendes Verstrecken in der Verklebungsebene rückstands- und zerstörungsfrei wiederablösen lässt, insbesondere in einem einseitig oder beidseitig durch eine solche Haftklebemasse haftklebrigen Klebefolienstreifen, der einschich-

DE 100 03 318 A 1

ig oder mehrschichtig aufgebaut ist und insbesondere transparent ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

15

- Leerseite -